

優先権主張

1975年4月8日

566,108

アメリカ合衆国

特許願



(2000円)消

昭和51年4月8日

特許庁長官 片山石郎殿

1. 発明の名称

安定な灰チタン石構造触媒

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ニューアーク・バーナード  
ストリート6番

氏名 アラン・ローダー

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケッ  
トストリート1007番

名称 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・コン  
パニー

代表者 エイ・エヌ・リーディ

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

51 038845

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)

〒102 電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山下

特許庁  
51.4.8  
出願

特許  
51.4.8  
出願

明 細 書

1. 発明の名称 安定な灰チタン石構造触媒

2. 特許請求の範囲

1) 一般式  $ABO_3$  および灰チタン石結晶構造を有し、そしてそのAおよびBがそれぞれ少なくとも1種の金属カチオンであり、しかも

(a) その金属酸化物の格子安定指数が約1.23電子ボルト以下であり、

(b) タイプBカチオン部位の約1%~20%が少なくとも1種の白金金属のカチオンにより占められており、そして

(c) タイプBカチオン部位の少なくとも約10%が前記触媒金属とは異なり且つ7/電子ボルトを超えない第一イオン化ポテンシャルを有する少なくとも1種の金属カチオンにより占められている

ことを特徴とする、触媒作用を有する金属酸

化物。

2) 金属酸化物の格子安定指数が約1.20電子ボルト以下であることを特徴とする、前記第1項記載の触媒作用を有する金属酸化物。

3) 残余のタイプB部位の少なくとも約10%が原子番号24~29を有する遷移金属のイオンにより占められていることを特徴とする、前記第1項記載の触媒作用を有する金属酸化物。

4) アルカリ金属のイオンがタイプAまたはタイプBカチオン部位の少なくとも約10%を占めていることを特徴とする、前記第1項記載の触媒作用を有する金属酸化物。

3. 発明の詳細な説明

産業および自動車排出物の環境上の影響に対する近年の関心は、益々強くなる排気ガスを無害生成物へ酸化または還元するに有効な触媒を

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-123792

③ 公開日 昭51.(1976)10.28

② 特願昭 51-38845

② 出願日 昭51.(1976)4.8

審査請求 未請求 (全16頁)

庁内整理番号 7305 4A

6518 4A 6941 32

6703 4A

6703 4A

⑤ 日本分類

13(9)G1

13(9)G112

13(9)G113

13(9)A11

51 D51

⑤ Int.Cl<sup>2</sup>

B01J 23/76

B01J 23/56

B01D 53/34

F01N 3/15

開発する努力を増大する結果となつている。所望の変換のための触媒活性が良好であるという基本的必要性の他に、例えば白金のような多くの金属触媒作用に対して通常有害な環境中で長期間にわたつてその触媒活性を保持するような触媒が求められている。例えばほとんどの白金触媒は、標準アンチノックガソリン添加物からの燃焼残渣の存在下においてその触媒活性を顯著に低下する。更に、例えば石油精製において見出される多くの産業過程はほとんどの既知触媒に有害な高圧または還元性条件を与える。

本発明は広範な化学的環境下において改善された安定性を有する灰チタン石（ペロブスカイト）触媒に関する。

特定的には、本発明は、一般式  $ABO_3$  および灰チタン石結晶構造を有しそしてその A および B がそれぞれ少なくとも 1 種の金属カチオンである

- 3 -

な反応成分および少なくとも 1 種の還元可能な成分を接触せしめることによつてこれらの触媒を使用する方法を提供するものである。

本発明が関係している触媒金属酸化物は一般に実験式  $ABO_3$  を有しておりそしてこれは灰チタン石結晶構造の A 部および B 部を占める実質的に等数の金属カチオンを有している。理想的灰チタン石構造においては、そのような酸化物は適当な相対的大きさと共有結合性を有するカチオンを含有し、そして単位立方体の隅が一層大なる A 部位カチオン（それぞれ 12 個の酸素原子と共有結合されている）により占められそしてその立方体の中心が一層小なる B 部位カチオン（それぞれ 6 個の酸素原子と共有結合されている）により占められそして立方体の面が酸素原子により占められている立方体状結晶形を有している。この基本的等軸結晶構造の変形したもの

- 4 -

特開 昭51-123792(2)

る触媒金属酸化物において

- (a) 金属酸化物の格子安定指数 (Lattice Stability Index、以下 LSI と略称する) が約 1/23 電子ボルト以下であり、
- (b) タイプ B カチオン部位の約 1% ~ 20% が少なくとも 1 種の白金金属により占められており、しかも
- (c) タイプ B カチオン部位の少なくとも約 10% が触媒金属とは異なり且つ 7/10 電子ボルトを超えない第一イオン化ポテンシャルを有する少なくとも 1 種の金属のカチオンによつて占められている

という点で改修された触媒を提供するものである。

本発明は更に、触媒の存在下にそして少なくとも一方の反応成分の酸化状態の変化を行わせるような条件下に、少なくとも 1 種の酸化可能

- 5 -

のおよび歪んだものは、一般に灰チタン石または灰チタン石様であると考えられている物質中に知られている。灰チタン石および灰チタン石様の金属酸化物の等軸結晶構造の歪んだものとしては斜方六方晶系、斜方晶系、擬等軸晶系、正方晶系および擬正方晶形のものがあげられる。

そのような灰チタン石組成物の製造に使用される A 部位金属は、周期律表の第 1A、1B、2A、2B、3B、4A、5A、ランタニド希土類金属（原子番号 58 ~ 71）およびアクチニド希土類金属（原子番号 90 ~ 104）族からのものでありうる。特に満足すべき灰チタン石組成物は、第 1A、2A、3B 族およびランタニド希土類金属からの A 部位金属を使用して得られる。

B 部位カチオンはその化合物の灰チタン石結晶構造に調和する任意の量および原子価で存在させることができる。従つて、それらは 1 ~ 7

- 6 -

の原子価を有することができ、そして周期律表の第1A、1B、2A、2B、3A、4A、4B、5A、5B、6B、7Bおよび8族またはランタニドおよびアクチニド希土類金属からでありうる。

タイプAのカチオンは一般に約0.8~1.6Åのイオン半径を有しており、一方タイプBのカチオンは約0.4~1.4Åのイオン半径を有している。イオン半径に対する言及は、シャノンおよびブレヴィット両氏の表に基づくものである〔Acta Cryst. B25, 925 (1969) および B26, 1046 (1970) 参照〕。周期律表に関する言及は、「Handbook of Chemistry of Physics」〔第40版、ケミカル・ラバー・パブリッシング・コンパニー (1958~59)〕第448~449頁に与えられている表による。

本発明は、灰チタン石結晶構造とその結晶構造中におけるその組成物の格子安定指数が約1.23

分率はそれぞれ0.1、0.9、0.9および0.1である。

この組成物の格子安定指数の計算にあたっては、各カチオンの原子分率をカチオンが形成されている金属の第一イオン化ポテンシャルで乗ずる。これらの積を次いで一掃に加算する。

生成物の良好な安定性のためには、本組成物のタイプBカチオン部位に有意量の安定化金属を存在させることが重要である。従つて、タイプBカチオン部位の少なくとも約10%は7.1電子ボルトを超えない第一イオン化ポテンシャルを有する少なくとも1種の安定化金属のカチオンによつて占められているべきである。最大の安定性を得るためには、B部位安定化成分はB部位に存在する触媒遷移金属から別になつていてしかもそれに加わるものであるべきである。この目的に使用しうる代表的安定化作用金属としては次のものがあげられる。

- 9 -

特開 昭51-123792 (3)

電子ボルト以下となるような低い第一イオン化ポテンシャルを有する金属の包含とを併用することによつて秀れた安定性を有する触媒が得られるという発見に基づいている。特に安定な組成物は、格子安定指数が約1.20電子ボルト以下の場合に得られる。この格子安定指数とは、化合物中の各金属カチオンの原子分率（フラクション）とその金属の第一イオン化ポテンシャルとの積の和である。第一イオン化ポテンシャルは、Venekyevらの「Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities」〔セント・マーチンズ・プレス (1966) 発行〕に与えられているものを意味している。

「原子分率」なる表現は通常の意味で使用されており、金属により占められているタイプAまたはBカチオン部位の割合を示している。すなわち〔Br 0.1 La 0.9〕〔Al 0.9 Ru 0.1〕O<sub>3</sub>の組成物に対しては、4種の金属カチオンの原子

- 8 -

金 属	第一イオン化ポテンシャル
アルミニウム	5.984
ガリウム	6.00
インジウム	5.785
チタニウム	6.82
ジルコニウム	6.84
ハフニウム	7
クロミウム	6.764
バナジウム	6.74
モリブデン	7.10
ニオブウム	6.88

更に、本組成物の格子安定指数要件を満足させるためには、タイプAまたはタイプBのカチオン部分の少なくとも有意量例えば約20%が一般に少なくとも1種の次の金属のイオンにより占められている。

金 属	第一イオン化ポテンシャル
リチウム	5.39
ナトリウム	5.138
カリウム	4.339

- 10 -

ルビジウム	4176
カルシウム	611
ストロンチウム	5692
バリウム	5210
スカンジウム	634
イットリウム	638
ランタナム	561
ランタニド希土類混合物	56~69

本組成物の格子安定指数は特にタイプAまたはタイプBカチオン部位の少なくとも約10%を構成する量のアルカリ金属の包含によつて低下せしめられる。

本発明の触媒組成物においては、タイプBカチオン部位の少なくとも約1%は白金金属たるロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金の少なくとも1種によつて占められている。白金金属の触媒作用は一般にBカチオン部位の約20%をこれら金属が占めるまで増大する。これら水準以上では段

- 11 -

V 674	Cr 7724	Pt 90
Cr 6764	Ru 7364	Au 922
Mn 7432	Rh 746	Re 787
W 798	Pd 833	Mo 710
Fe 787	Ag 7574	Nb 688
Co 786	Os 87	Ta 788
Ni 7633	Ir 9	To 728

本発明の触媒化合物は金属酸化物、水酸化物、金属および/または金属塩の混合物を化合物の(自発的)形成を可能ならしめる温度で充分時間加熱することによつて製造できる。加熱される物質の混合物は好ましくは加熱前に微細に細分割され且つ緊密に混合され、そして加熱期間中数回任意の慣用の技術で完全に粉碎そして混合させる。何故ならば、これらの化合物は多くの場合出発物質または潜在的な中間体物質の溶解を全く伴なうことなしに原子拡散により形成されるからであり、そして反応生成物によつて未反応粒子が

- 13 -

特開昭51-123792(4)

階的により少程度の改善が実現される。白金金属のルテニウムおよび白金は特に高い触媒活性を与えることが見出されている。24~29の原子番号を有する遷移金属もまた触媒的B部位成分として使用することができる。最良の触媒性作用のためには、少なくともそのような遷移金属の約5%をその第一原子価において存在させ、そしてその同一金属の少なくとも約5%をその第二原子価において存在させることが好ましい。また24~29の原子番号のこれら遷移金属を白金金属と組合せて使用するのが触媒的に有利であることも見出されている。

本発明に使用される触媒金属の第一イオン化ポテンシャルは次のとおりである。すべての触媒的に活性な金属はLEI値を上昇させる傾向がある。

- 12 -

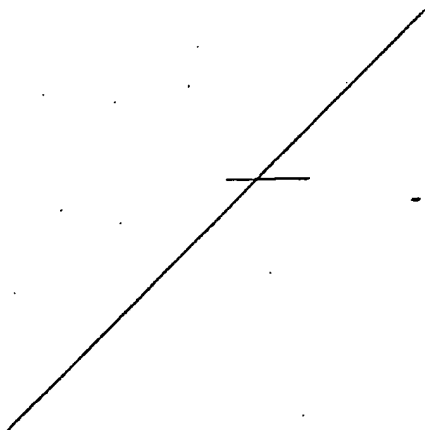
被覆を受けやすいからである。これら化合物の有意量の形成に必要な加熱時間および温度は形成されるべき特定の組成物に依存し、必要な時間は通常は一層高い温度においては一層短くなる。これら化合物の形成のためには約800℃以上の温度が通常は適当である。しかし約900℃以上の温度が往々にして好ましく、時々の中間粉碎および混合を伴う数時間ないし数日に及ぶ加熱時間および1000℃~1500℃の温度を一般に使用することができる。

本発明に使用される化合物の形成にあつては、化学量論的な出発物質混合物を好ましくは空気または他の酸素含有ガス混合物中で加熱する。

本発明の炭タン石組成物は例えば流動床反応率の自由流動性粉末形態または触媒と反応ガスとの間に効率のよい接触を与える成形構造

- 14 -

体の形態で触媒として使用することができる。  
この触媒組成物は少量または大量の触媒的に不活性な物質を含有できそしてこの触媒組成物は第一義的にはこの不活性物質の表面上にあるかまたはそれ全体にわたって分散されている。



- 15 -

燃機関の排ガス中に存在する鉛化合物による触媒毒に対して高い抵抗性を示す。

本発明の金属触媒は、酸化性炭素成分のより高酸化状態化合物への酸化、一酸化炭素および窒素酸化物のより低酸化状態化合物への還元、そしてヒドロカルビルメルカプタンおよび硫化合物の實質的に硫黄不含炭化水素組成物への還元に対する触媒として有用である。

本発明の触媒を使用しうる酸化過程には、一酸化炭素の二酸化炭素への酸化および炭化水素の二酸化炭素への酸化がある。使用しうる炭化水素としては通常は気体状のものおよび気体流に随伴せしめうるもの例えば液化石油ガスおよび揮発性汚濁族系、オレフィン系およびパラフィン系炭化水素（これらは工業用溶媒および内燃機関燃料中に一般的なものである）を含めて、1〜20個の炭素原子を含有する炭化水素があ

- 17 -

特開昭51-123792(5)

本発明の触媒組成物は好ましくは適当な耐火性支持体上のコーティングの形で使用される。そのような支持体はシリカ、これら触媒組成物を支持体上に形成または被覆せしめるために使用される温度以上の軟化点または融点温度を有するセラミック組成物、天然硅素物質（例えば硅礫土および軽石）ならびにアランダム、ガンマアルミナ、炭化硅素、チタニア、ジルコニアおよびその他のそのような耐火性物質から単独または第一義的に構成されることができる。

本発明の触媒組成物は高温において安定且つ耐久性であり、そして広い種類の液相および気相反応に使用することができる。それらは炭化水素および一酸化炭素の酸化、そしてまた窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）と一酸化炭素との間の窒素および二酸化炭素生成反応の触媒に特に有効である。それらは鉛添加ガソリンを使用して操作される内

- 16 -

げられる。これら過程に対する酸化剤は炭素、窒素酸化物例えばNOおよび $\text{NO}_2$ であることができ、これらの成分は内燃機関の排ガス中に通常存在している。

本発明の化合物はまた、窒素のそのような酸化物（例えば酸化窒素、二酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素および<sup>窒素のより高次の</sup>酸化物（これらは硝酸の製造およびその使用からの排ガスならびに内燃エンジンの排ガス中に存在しうる）の還元を触媒させるためにも使用することができる。これら方法のための還元剤は水素、一酸化炭素および前記のそして前記排ガス中に存在するような炭化水素でありうる。

ルテニウムを含有する本発明の金属触媒は窒素酸化物の還元に対する触媒として特に有用である。それらは一般にアンモニアの代りに無毒な化合物（例えば窒素）へのこれら酸化物の還

- 18 -

本発明の金属触媒によつて触媒せられる更にその他の炭化水素酸化方法は、炭化水素の水蒸気リフォーミングである。炭化水素リフォーミングとしても知られているこの方法は、メタンまたはその同族体（例えば揮発性ナフサ中に見出されるもの）と蒸気との本発明の触媒の存在下における反応を包含する。アルミナ、マグネ

本明細書に記載された金属触媒により触媒作用しうるさらにその他の炭化水素酸化方法は脂肪族、環式脂肪族およびアルキル芳香族炭化水素であつてしかも隣接したまたは相対的に1,6位にある少くとも2個の飽和（すなわち非オレフィン性および非芳香族）-OH-基を有するもの（前記第一酸化状態に相当）を前記-OH-基の1対または数対から水素を除去して形成される同一炭素含量の炭化水素（前記第二酸化状態に相当する）に脱水素することである。例えばブタ

本発明の金属触媒はまた比較的高温における  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  (蒸気) との反応を包含する水性ガスシフト反応にも使用しうる。第一遷移金属系例えば  $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ ；または  $\text{Cu}$ 、好ましくは  $\text{Fe}$  または  $\text{Cu}$  のカチオンを含有するこれら触媒が特に

ンおよび2-メチルプタンのごとき脂肪族炭化水素を例えばブテン、2-メチルブテン、ブタジエンおよび2-メチルブタジエンのごときオレフィンおよびシオレフィンへの脱水素、先に定着されているような除去可能な水素を有して好ましくは鎖中に6個の $-CH-$ 基を有するアルカン（例えばn-ヘキサン、2,3-および4-メチルヘキサン、n-ヘプタンおよび種々のメチルヘプタン）のメチル-置換シクロヘキサンを含む相当するシクロヘキサンへの脱水素閉環、シクロヘキサンおよびメチル置換シクロヘキサンのベンゼノイド炭化水素（例えばベンゼン、トルエンおよびキシレン）への脱水素芳香族化、デカリンのナフタレンへの脱水素芳香族化、アルキルベンゼン例えばエチルベンゼンのアルキル側鎖の脱水素によるスチレン形成がこれに含まれる。

反応条件は一般に400~700℃の範囲の温度および本明細書記載の固体触媒特に第Ⅷ族白金金属特にPtを含有するものを包含する。この反応は酸素の存在下または酸素の不存在下でそして水素ガスの存在下で行なうことができ、これは例えば石油精製産業の周知の接触リフォーミング方法におけるものである。

石油精製産業の重要な接触リフォーミングにおいては、脱水素閉環可能なそして芳香族化可能な炭化水素を含有する比較的低いオクタン価の供給流が、本質的成分として開放鎖成分のシクロヘキサンへの脱水素閉環およびシクロヘキサンの芳香族化から第一義的に由来したガソリン沸点範囲の芳香族炭化水素を含有する比較的高いオクタン価の排出流に変換される。付随反応としては、低い炭素含量成分へのヘイドロクラッキングおよび一層高いオクタン価の分枝鎖

- 23 -

ジメチル-、1,3-ジメチル-および1,2,4-トリメチルシクロペンタンを包含するアルカンおよびシクロアルカンを包含する。前記のように構成されている典型的供給流は40~85、より一般には50~70の範囲のリサーチオクタン価を有している。

このリフォーミング(改質)反応は通常約450~550℃、約200~900 psiの圧力そして所望により副反応を最小にするために供給物ノセル当たり3~15セルに相当する量の添加水素ガスの存在下に行なわれる。

生成物流は高オクタン価芳香族物質例えばベンゼン、トルエンおよびキシレンに富みそして88~103の範囲の典型的リサーチオクタン価を有しているいわゆる改質分画を包含しているがこれは種々の水素処理工程例えば水素脱炭に使用するに価値ある副生成物である0.1~0.4

- 24 -

特開昭51-123792の

成分の直鎖状成分の異性化があげられる。この方法は一般には水素の存在下に行なわれて、炭化を招来する前反応を抑制しそして芳香族炭化水素含有物以外は主として飽和されている組成物を生成させる。

この供給物流は通常4~12個の炭素原子好ましくは5~10個の炭素原子を含有しそして(a)6~8個の炭素原子を含有しそして鎖中に少くとも6個の-OH-基を有する1種またはそれ以上の開鎖化合物例えばn-ヘキサン、n-ヘプタンおよび前記のそのメチル置換誘導体、および/または好ましくは(b)異った環炭素上に1~3個のメチル置換基を有するシクロヘキサンおよびメチル置換シクロヘキサンに異性化可能であり従つて相当するベンゼノイド炭化水素に芳香族化可能である1種またはそれ以上のシクロペンタン例えばメチルシクロペンタン、1,2-

- 24 -

ルカンおよび水素ガスに富んだ本質的に飽和のガス分画を伴っている。

本発明によつて触媒作用させることのできる更にその他の方法はフィッシャー-トロプシュ反応である。これは定義されている金属触媒特にFe、Co、NiまたはRuを含有する触媒の存在下におけるそして化学的に結合されたOおよびHを有し他方化学的に結合されたOを有するかまたは有しない1種またはそれ以上の生成物例えばメタンまたは1種またはそれ以上の気体状、液体状または固体状の級の炭化水素(アルコール、アルデヒド、ケトンおよび脂肪酸を伴うかまたは伴わない)を生成させるに有効な高温(通常150~600℃)および圧力(15000 psiまで)での水素による一酸化炭素の還元を包含する。一例は約200~600℃で、高圧典型的には約50~500 psiで、好ましくは本発明のNi

- 25 -

含有金属オキシハライド触媒上で実施される周知のメタン化反応を包含する。適当な供給物流としては $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、未反応水蒸気および水性ガスシフト中で生成された若干の $\text{CO}_2$ を含有する生成物流（メタンの水蒸気リフォーミングからの）があげられる。ガソリンおよびディーゼル燃料範囲の液体燃料の製造に広く使用されている他の一例は、 $\text{CO}$ と $\text{H}_2$ との比較的低温例えば $150 \sim 400^\circ\text{C}$ および約 $1 \sim 300 \text{ psi}$ の範囲の圧力における好ましくは $\text{Fe}$ または $\text{Co}$ イオンを含有する金属酸化物上での反応を包含する。これは $\text{OH}$ より高級の炭化水素特に内燃機関用燃料として適当な液体分画の形成を促進する。この反応生成物はシントール法として知られているフィッシャー・トロプシュ法の変法により製造された場合のように時には部分還元されたすなわち酸素化生成物例えばアルコール、アルデヒド、ケト

- 27 -

給物中の $\text{H}$ 原子当り $250 \sim 1000$ モル $\text{H}_2$ に相当する。

この反応生成物は硫化水素ガスおよび臭素的に硫黄を含有しない炭化水素の組成物からなる。

$\text{H}_2\text{S}$ は当該技術分野に記載の方法例えば物理的ストリッピングまたは例えば $\text{ZnO}$ による化学的吸着による $\text{ZnS}$ の生成によつて除去することができる。

多くの気相反応に典型的な還元性雰囲気および高温において、本発明の組成物はその構造の分解に対して秀れた抵抗性を示す。このことは組成重量の有意の減少がないことによつて示される。X線回折は $1000^\circ\text{C}$ に加熱後に本発明の化合物の結晶構造にはほとんど変化を示さなかったが、 $123$ 以上の格子安定指数を有する化合物では加熱後の金属性貴金属の存在により示されるように結晶構造の分解が認められた。さ

- 28 -

特開昭51-123792(B)  
ンおよびカルボン酸を包含しうる。

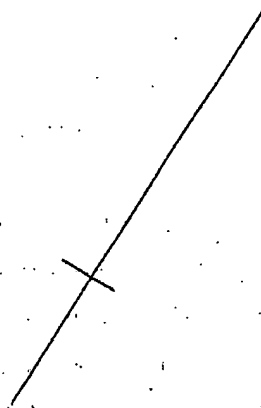
本明細書定硫の触媒により触媒作用される他の一つの還元方法は、有機二価硫黄化合物例えば石油化学産業例えばすでに記載した水蒸気リフォーミング（改質）による合成ガス（ $\text{CO}$ と $\text{H}_2$ ）の製造に使用される供給原料（これはメルカプタン、線状硫化合物、環式硫化合物および芳香族環式硫化合物チオフェンを包含する）中に天然に存在している硫黄化合物の接触脱硫または水蒸気分解である。

供給原料の脱硫反応は通常 $150 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度、好ましくは $300 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度で、大気圧を含む広範な圧力範囲にわたつて、コバルト触媒の存在下に、供給原料の硫黄含量に比して大過剰の水素（ $\text{H}_2$ ）の存在下に実施される。典型的な比率は供給原料炭化水素平均1モル当り $0.25 \sim 1.0$ モルの水素であり、これは一般に供

- 29 -

らに本発明の組成物は触媒支持体として一般に使用されている他の組成物との高温における反応傾向が有意に一層小さいことを示している。

本発明を次の実施例によつてさらに説明する。ここに部および％は特記されていない限りは重量基準である。



- 30 -



例ノ〜ノハおよび比較例A〜Qにおいては、金属酸化物は適当な化学量論的量の関連金属を含有する前駆体化合物の混合物を加熱することによつて調製された。前駆体化合物の混合物は表1に示されているように次の調製方法の一つによつて得られた。

#### 方法A

乾燥金属酸化物および／または炭酸塩を一箱に粉碎した。

#### 方法B

水性炭酸カリウム溶液を可溶性化合物（例えば金属硝酸塩、塩化白金酸、塩化ルテニウム水和物）の溶液に加え、そして生じた不溶性物質を分離、洗浄そして乾燥させた。

#### 方法C

水性炭酸カリウム溶液を粉末金属酸化物（例えば酸化ルテニウム）の可溶性化合物（例えば

特開 昭51-123792 (9)  
金属硝酸塩）の溶液中の水性スラリーに加えそして得られた不溶性物質を分離し、洗浄そして乾燥させた。

#### 方法D

水性炭酸カリウム溶液を可溶性化合物（例えば金属硝酸塩）の水性溶液に加え、粉末金属酸化物（例えば酸化白金、酸化バナジウム）を加えそしてその不溶性物質を分離し、洗浄そして乾燥させた。

#### 方法E

水性炭酸カリウム溶液を可溶性化合物（例えば金属硝酸塩）の水性溶液に加え、得られる不溶性物質を分離し、洗浄し、乾燥させそして粉碎し、不溶性金属酸化物（例えば酸化トリウム）を加え、そしてこの混合物を2時間950℃に加熱し、冷却しそして粉碎した。

#### 方法F

可溶性化合物（例えば金属硝酸塩）の水性溶液を蒸発乾燥させ、その残渣を粉碎しそして950℃に1時間加熱した。この加熱された物質を冷却し、粉碎し、水洗しそして乾燥させた。

これらの前駆体化合物の混合物を時々冷却し、粉碎しそして混合を行いつつ数日間空気中で950°〜1300℃に加熱した。得られる各々の金属酸化物組成物を微細に粉碎し、そして325メッシュのタイラー標準ふるいを通過させた。これらの金属酸化物は期待された灰タン石構造を有するものとして同定された。例ノ〜ノハで製造された本発明の金属酸化物は次の方法によつて支持体に適用された。「デイスベル」メアルミナ分散剤兼結合剤（コンチネンタル・オイル・コンパニーから得られたもの、BET法により測定した場合の表面積約164 m<sup>2</sup>/g）のノ部を数滴の市販塩酸を含有する水ノ7部と

混合した。この混合物に、75部の触媒組成物を加えて安定な摺擦性（テクストロピー）スラリーを得た。透過可能セルを有する「トルグエックス」アルミナセラミックスハネコムシリンダー（イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・コンパニーから得た）を水に浸した。約6〜7g重量のこのシリンダーは内径および厚さが約2.5cmであり、そして1/16 インチのセルサイズ、0.018インチの壁厚さ、50%の開放部分、253個/平方インチの六角形状孔および462平方フィート/立方フィートの公称幾何面積を有している。この水に浸したシリンダーを触媒組成物のスラリー中に浸し、過剰スラリーのほとんどをシリンダーに空気を吹きつけることによつて除去し、そのシリンダーを乾燥させそして触媒組成物および結合剤でコーティングされたシリンダーを空気中で約700

このマッフル炉中で約30分間加熱した。このシリンドーを再び水に浸漬し、ステリー中に浸し、過剰のステリーを吹きとばしそして乾燥させ、そして次いで空気中で約700℃で2時間加熱した。付着した触媒組成物および結合剤に由来するシリンドーの重量増加率は表1に与えられている。

- 35 -

表 1  
金属酸化物の製造

例	格子安定指数	金属酸化物	製造法	支持体上の%
1	11.42	$[\text{K}][\text{Nb}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}]\text{O}_3$	A	20.3
A	11.59	$\text{LaAlO}_3$	A	—
2, 2a	11.74	$[\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}][\text{Al}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	A	16.2
3	11.77	$[\text{Sr}_{0.04}\text{La}_{0.96}][\text{Al}_{0.9}\text{O}_{0.08}\text{Ru}_{0.02}]\text{O}_3$	B	21.6
4	11.80	$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Al}_{0.8}\text{V}_{0.2}]\text{O}_3$	D	18.8
5	11.86	$[\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.9}][\text{Al}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}]\text{O}_3$	A	12.1
6, 6a	11.89	$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Al}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$	A	22.2
7	11.90	$[\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}][\text{Al}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}]\text{O}_3$	F	22.7
8	11.95	$[\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.94}][\text{Al}_{0.8}\text{O}_{0.16}\text{Ru}_{0.04}]\text{O}_3$	B	15.4
9	12.03	$[\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.7}][\text{Al}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}]\text{O}_3$	A	—
10	12.08	$[\text{Ba}][\text{Ti}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	A	—
11	12.17	$[\text{Sr}_{0.4}\text{La}_{0.6}][\text{Al}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}]\text{O}_3$	A	—
12	12.18	$[\text{K}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Cr}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	C	—
13	12.24	$[\text{Ba}][\text{Ti}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}]\text{O}_3$	A	—
14	12.30	$[\text{Ba}][\text{Ti}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{Pd}_{0.1}]\text{O}_3$	A	—

- 36 -

例	格子安定指数	金属炭化物	製造法	支持体上の%
B	1.233	$[\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}][\text{Al}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}]\text{O}_3$	A	—
O	1.241	$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	B	—
D	1.247	$[\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}][\text{Al}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}]\text{O}_3$	A	—
R	1.247	$[\text{Sr}][\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Pt}_{0.1}]\text{O}_3$	A	—
F	1.262	$[\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}][\text{Al}_{0.5}\text{Ru}_{0.7}]\text{O}_3$	A	—
G	1.276	$[\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}][\text{Al}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}]\text{O}_3$	A	—
H	1.291	$[\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}][\text{Al}_{0.1}\text{Ru}_{0.9}]\text{O}_3$	A	—
I	1.303	$[\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{O}_3$	B	—
J	1.306	$[\text{Sr}][\text{Co}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}]\text{O}_3$	A	—
K	1.306	$\text{SrRuO}_3$	—	—
L	1.324	$\text{LaNiO}_3$	B	—
M	1.324	$[\text{Th}_{0.1}\text{La}_{0.9}][\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.2}]\text{O}_3$	B	—
N	1.339	$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$	A	—
O	1.340	$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	B	—
P	1.343	$[\text{Sr}][\text{Nb}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$	A	—
Q	1.351	$[\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}][\text{Co}]\text{O}_3$	B	—

- 37 -

一酸化炭素による酸化物の還元におけるこれら組成物の触媒活性を測定した。この触媒組成物および結合剤でコーティングされた「トルヴェックス」セラミックハネカムシリンダーを2.5mmの内径、2.5cmの高さおよび1.23cm<sup>3</sup>の容積のステンレススチールチャンバー内に置いた。約2000ppmの酸化窒素および約10,000ppmの一酸化炭素を含有する窒素を、約40,000時<sup>-1</sup>の時間空間速度および1ポンド/平方インチゲージ圧でこのチャンバーに通したがこの間この供給ガスおよび触媒チャンバーを加熱してその結果触媒チャンバーに入るガスの温度が約90分間にわたって約60℃から約600℃に上昇するようにした。導入および排出ガスの試料を定期的に採取した。これら試料中の酸化窒素は酸化されて二酸化窒素となつた。得られたガス混合物を分析し、そして触媒チャンバーを通

した場合のガスの酸化窒素濃度の減少を計算した。各触媒組成物に対して異つた触媒チャンバー導入温度における酸化<sup>窒素</sup>の交換度について平滑なプロットが得られた。各プロットにわたつての平滑なカーブから「ライトオフ」(温度に関して交換度が急速に変化する曲線部分の外挿温度軸との切点)および25%、50%および90%の酸化窒素交換に対する温度が推定された。すべての触媒組成物に關する触媒温度は約25%以上の酸化窒素交換においては触媒床導入温度よりも高かつた。約900℃に100時間この触媒被覆ハネカムシリンダーを加熱する前およびその後における「ライトオフ」、および25%、50%および90%酸化窒素交換に対する推定温度は表1に与えられている。

一酸化炭素の酸化におけるこの触媒組成物と結合剤とによりコーティングされた「トルベッ

クス」(Torvex)シリンダーの触媒活性を同様の装置中でそして同数の方法で測定した。約10,000ppmの一酸化炭素および10,000ppmの酸素を含有する窒素を触媒チャンバーに通し、そして導入および排出ガス混合物を「リンデ」13X分子ふるいの顆粒を含有するカラムを使用してクロマトグラフで分析した。約900℃に100時間触媒補綴ハネカムシリンダーを加熱する前および後における「ライトオフ」および25%、50%および90%一酸化炭素変換に対する推定温度は表Ⅱに与えられている。

プロパンの酸化における触媒組成物で補綴した「トルベックス」シリンダーの触媒活性を同様の装置中でそして同数の方法で測定した。約1300ppmのプロパンを含有する窒素を同様装置中でそして同数の方法で測定した。約1300ppmのプロパンおよび880ppmの酸素を含有す

る窒素を触媒チャンバーに通しそして導入および排出ガスを80~100メツシュ「ポロパク」(Poropak)Qを含有するカラムを使用してクロマトグラフ的に分析した。約900℃で100時間触媒補綴ハネカムシリンダーを加熱する前および後の「ライトオフ」および25%、50%および90%プロパン変換に対する温度は表Ⅱに与えられている。

-40-

-41-

実 施 例	表 Ⅱ													
	触 媒 活 性													
	1		2		3		4		5		6		7	
900℃における時間	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
酸化炭素の還元														
「ライトオフ」温度(℃)	295	325	200	290	295	370	340	375	285	295	300	200	290	-
25%変換(℃)	340	405	250	325	335	405	410	510	370	355	325	280	325	-
50%変換(℃)	380	490	305	355	380	445	480	590	425	415	345	325	375	-
90%変換(℃)	550	-	380	410	445	525	595	-	490	500	385	380	460	-
一酸化炭素の酸化														
「ライトオフ」温度(℃)	255	305	245	220	310	300	325	365	250	320	230	205	190	-
25%変換(℃)	290	325	265	300	330	355	365	405	265	335	300	225	275	-
50%変換(℃)	320	350	285	325	355	380	420	450	280	350	330	240	295	-
90%変換(℃)	365	390	315	355	430	410	540	-	305	380	370	265	320	-
プロパンの酸化														
「ライトオフ」温度(℃)	500	380	310	340	360	-	400	-	255	315	275	265	200	-
25%変換(℃)	575	-	340	430	-	-	-	-	350	410	470	370	265	-
50%変換(℃)	-	-	355	510	-	-	-	-	405	510	540	430	300	-
90%変換(℃)	-	-	410	-	-	-	-	-	-	-	-	505	-	-

実 施 例	8		10		12		13		14	
	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
900℃における時間										
酸化塩素の還元										
「ライトオフ」温度 (℃)	265	290	280	280	200	405	280	360	305	280
25% 変換 (℃)	300	330	320	335	225	460	265	420	355	410
50% 変換 (℃)	335	370	345	385	255	530	420	475	405	495
90% 変換 (℃)	385	435	390	495	300	—	485	—	485	—
一酸化炭素の酸化										
「ライトオフ」温度 (℃)	195	270	290	280	235	210	265	235	185	290
25% 変換 (℃)	245	300	325	315	305	355	290	285	240	300
50% 変換 (℃)	275	325	340	340	345	460	310	320	270	315
90% 変換 (℃)	325	375	545	460	555	—	335	360	315	340
プロパンの酸化										
「ライトオフ」温度 (℃)	305	405	410	535	350	350	205	350	480	425
25% 変換 (℃)	380	480	—	—	530	525	240	525	565	505
50% 変換 (℃)	410	555	—	—	—	—	270	575	—	—
90% 変換 (℃)	510	—	—	—	—	—	—	—	—	—

- 45 -

本発明および比較例の触媒組成物の安定性を還元性雰囲気中で試験した。図Ⅲに記載した金属酸化物の各約20〜110mgの試料を1%水素、4%一酸化炭素および95%窒素を含有する雰囲気中で、デュボン社型式950サーモグラビメトリックアナライザー（熱安定量分析装置）中で1000℃に加熱した。記載の雰囲気は容積基準であり、そしてこの雰囲気は30ml/分の速度で流れていた。温度を10℃/分の速度で計画された様式で上昇させた。図Ⅲに示されている得られる重量変化は触媒構造の安定性を示すものであつて、より小さな重量変化はその実験条件下において一層大なる組成物安定性を意味する。金属酸化物を1000℃に加熱する前および加熱した後に行われたX線回折パターンは加熱後の金属性貴金属の出現によつて1, 2, 3以上の格子安定指数を有するこれら金属酸化物の結晶構造の破壊を意味する。

表 I

還元性雰囲気中の金属酸化物の安定性

重量変化 (50~200℃の重量基準)								
例	格子安定 指数	金属酸化物	増 加		減 少		合 計 %	1000℃におけ る変化の方向
			温度範囲 (℃)	%	温度範囲 (℃)	%		
A	11.59	$\text{LaAlO}_3$	325-620	0.3	100-325 670-710	0.6 0.4	0.8	なし
2	11.74	$[\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}][\text{Al}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	なし	なし	100-400 600-960	0.8 0.3	1.0	なし
2a	11.74	$[\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}][\text{Al}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	なし	なし	300-360 620-690 740-790	0.7 0.8 1.0	2.4	なし
4	11.80	$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Al}_{0.8}\text{V}_{0.2}]\text{O}_3$	なし	なし	530-800	1.0	1.0	なし
5	11.86	$[\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.9}][\text{Al}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}]\text{O}_3$	430-560	0.4	560-1000	0.6	1.0	なし
6a	11.89	$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Al}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$	なし	なし	300-590 590-800	0.9 1.3	2.1	なし
9	12.03	$[\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.7}][\text{Al}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}]\text{O}_3$	なし	なし	280-690 830-1000	2.0 1.0	3.0	減少
11	12.17	$[\text{Sr}_{0.4}\text{La}_{0.6}][\text{Al}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}]\text{O}_3$	690-810	0.4	400-690 810-1000	1.4 2.8	3.7	急速に減少
12	12.18	$[\text{K}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Cr}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	300-600 720-820	1.0 0.2	600-720 820-1000	0.7 3.6	3.0	急速に減少
13	12.24	$[\text{Ba}][\text{Ti}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}]\text{O}_3$	310-780	0.7	100-310 780-1000	0.5 2.0	1.8	やや減少
14	12.33	$[\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}][\text{Al}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}]\text{O}_3$	700-830	0.8	340-700 830-1000	1.9 5.1	6.2	急速に減少
B	12.41	$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$	なし	なし	50-350 500-1000	2.5 5.8	8.3	減少

- 45 -

重量変化 (50~200℃の重量基準)								
例	格子安定 指 数	金 属 酸 化 物	増 加		減 少		合 計 %	1000℃にお ける変化の方向
			温度範囲 (℃)	%	温度範囲 (℃)	%		
O	12.47	[Sr <sub>0.6</sub> La <sub>0.4</sub> ][Al <sub>0.4</sub> Ru <sub>0.6</sub> ]O <sub>3</sub>	700-850	1.3	350-700 850-1000	1.9 6.8	7.5	急速に減少
P	12.62	[Sr <sub>0.7</sub> La <sub>0.3</sub> ][Al <sub>0.3</sub> Ru <sub>0.7</sub> ]O <sub>3</sub>	700-900	2.0	350-650 900-1000	1.3 4.8	4.1	急速に減少
Q	12.76	[Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> ][Al <sub>0.2</sub> Ru <sub>0.8</sub> ]O <sub>3</sub>	690-900	3.0	200-690 900-1000	0.9 6.4	4.2	急速に減少
H	12.91	[Sr <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> ][Al <sub>0.1</sub> Ru <sub>0.9</sub> ]O <sub>3</sub>	700-920	2.0	200-250 920-1000	0.3 3.8	1.1	急速に減少
I	13.03	[Ca <sub>0.2</sub> La <sub>0.8</sub> ][Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ]O <sub>3</sub>	350-620	2.0	290-350 620-1000	0.9 5.4	4.2	急速に減少
K	13.06	SrRuO <sub>3</sub>	600-870	3.4	870-1000	4.2	0.8	急速に減少
L	13.24	LaNiO <sub>3</sub>	110-220	0.7	30-120 220-300 300-700 700-1000	1.3 0.7 2.2 8.6	12.2	やや減少
M	13.24	[Th <sub>0.1</sub> La <sub>0.9</sub> ][Fe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> ]O <sub>3</sub>	なし	なし	100-500 650-1000	1.8 0.9	2.7	な し
N	13.39	[Sr <sub>0.2</sub> La <sub>0.8</sub> ][Co <sub>0.8</sub> Ru <sub>0.2</sub> ]O <sub>3</sub>	なし	なし	270-320 460-700 700-800 800-900 900-950	0.1 1.3 2.7 0.7 3.0	8.6	な し
O	13.40	[Sr <sub>0.2</sub> La <sub>0.8</sub> ][Co <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> ]O <sub>3</sub>	380-690	1.3	150-250 250-380 690-800 850-920 920-970	0.6 2.7 5.4 0.5 2.7	10.5	な し

選ばれた酸化物の安定性を触媒支持体として一般に使用されているものの代表的な支持体物質に関して試験した。

表Ⅳに記載した等重量部の微細粉碎金属酸化物部分を微細粉碎コージェライト（大約  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  の組成を有する硅酸マグネシウムアルミニウム）および微細粉碎石英シリカと別々に混合した。これら混合物を  $1000^\circ C$  に1時間アルミナプレート上で加熱し（別の実験で金属酸化物はアルミナと反応しないことを確認した）、そして次いで微細に粉碎した。加熱前および加熱後の粉碎混合物のX線回折パターンと比較に基づく金属酸化物とコージェライトおよびシリカとの反応程度が表Ⅳに要約されている。シリカ含有混合物の加熱の間に観察される色変化もまた表Ⅳに示されている。11.86 またはそれ以下の格子安定性指数を有する金属酸化物は

コージェライトとの反応は示さずそしてシリカとは全記よりは少量しか反応しなかつた。

- 47 -

- 48 -

表 Ⅳ

金属酸化物とコージェライトおよびシリカとの相互作用

例	格子安定指数	金属酸化物	反 応 程 度 ( $1000^\circ C$ に加熱)		シリカと共に $1000^\circ C$ に加熱した場合の色変化
			コージェライト	シリカ	
A	11.59	$LaAlO_3$	なし	なし	なし
S	11.86	$[Ba_{0.1}La_{0.9}][Al_{0.9}Pt_{0.1}]O_3$	なし	相当量	黄茶色—明褐色
13	12.24	$[Ba][Ti_{0.9}Pt_{0.1}]O_3$	微量	全部	黄茶色—灰色
B	12.47	$[Sr][Ti_{0.5}Mn_{0.4}Pt_{0.1}]O_3$	若干	全部	褐色—黄茶色
J	13.06	$[Sr][Co_{0.5}Nb_{0.5}]O_3$	相当量	全部	灰色—青色
L	13.24	$LaNiO_3$	若干	全部	青色—緑色
N	13.39	$[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.8}Ru_{0.2}]O_3$	相当量	全部	
O	13.40	$[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.9}Ru_{0.1}]O_3$	相当量	全部	黒色—青灰色
P	13.43	$[Sr][Nb_{0.1}Co_{0.9}Ru_{0.2}]O_3$	若干	全部	黒色—青色
Q	13.51	$[Sr_{0.5}La_{0.5}][Co]O_3$	若干	全部	黒色—青色

## 5. 添付書類の目録

明 細 書	1 通
<del>図 面</del>	<del>1 通</del>
上 申 書 (優先権主張宣言)	1 通
委任状及び法人国籍証明書並びにそれらの訳文	各 1 通
優先権主張の爲の第1国出願証明書 (但し原明細書添付) 及びその訳文 / 件	各 1 通
願 書 副 本	1 通